ACIDO VALERIANICO OTTENUTO COL METODO A...

Andrea Cozzi



Ai tanti metodi che già conosciamo per estrarre l'acido valerianico dalle radici di valeriana, se imprendo ad aggiungerne un'altro che in gran parte diversifica dagli adottati comunemente, lo è soltanto perchè la pratica di più di un anno mi ha fatto conoscere che mentre ritiene a comune con questi il più valutabile requisito di fornire un prodotto scevro da impurità, se ne distingue da un altro lato per il non meno commendevole di somministrarlo in copia maggiore, di quei processi almeno, a fronte dei quali l' ho potuto fino ad ora sperimentare; sono questi quelli di Penz, Trommsdorff, Principe L. Bonaparte, G. Pessina, Muratori, Gossand e Guillermond. Non havvi che il metodo di Rabourdin intorno al quale non ho potuto fino a questo giorno istituire alcuna esperienza di confronto, ma poichè l' autore annunzia che da cinque kilogrammi di radici di valeriana ritrae da quarantacinque a cinquanta grammi di acido valerianico, io dimostrerò come il mio possa sostenere la concorrenza anche di questo, senza punto rimanere al disotto.

Il metodo di che mi servo in preferenza degli altri per ottenere l' acido valerianico, presenta un qualche punto di contatto con quello che fu proposto dal Carraresi nel 1843 e poco dopo

esaminato dal Principe Luigi Bonaparte. Dico qualche punto di contatto, perchè come fece il Carraresi io pure mi parto dal principio che possa tornare utile l'impiego d'una base per svincolare tutto l'acido che le radici contengono; ma al di là di ciò notabilmente me ne discosto, perchè è troppo vero, come dimostrava il sullodato principe (1), che con quel processo si ottiene dell'acido valerianico contaminato da acido solforico e solforoso, e che non lo somministra in quella quantità che si richiederebbe per collocarlo al disopra degli altri.

Per ordinario io opero sopra libbre cinquanta di buone radici di valeriana, che pestata e cribrata, colloco con le solite precauzioni in un imbuto a spostamento entro di cui le faccio imbevere, e nulla più, di una liscivia di potassa caustica, preparata con libbre due potassa del commercio sottoposta in antecedenza al saggio dell'alcalimetro. Mantenuta la droga per quindici giorni in contatto della liscivia, sposto questa per mezzo di altra fatta con la sola metà della potassa impiegata per quella prima, e seguito ove occorra a sottoporre la radice all'azione di sempre nuovi liquori alcalini, preparati con quantità decrescenti di carbonato, infino a che dopo il loro contatto colla radice di valeriana non seguitano a manifestare la proprietà di reagire a modo degli alcali sopra la carta tinta con curcuma (2).

Riunisco allora tutto il liquido spostato, lo tratto con una quantità di acido solforico corrispondente alla potassa impiegata, e lo sottopongo alla distillazione nell'alambicco. Ciò che distilla è acido valerianico dilutissimo, e non contiene nè acido solforico nè acido solforoso.

Il liquido acido di questa prima distillazione lo neutralizzo con carbonato di soda e lo evaporo a dolce calore fino a secchezza. Il residuo che ne ottengo lo tratto con cinque volte il suo peso

(1) Annuario delle Scienze Chimiche-farmaceutiche ec. 1843 pag. 326.
(2) In tutto questo trattamento non ho mai impiegato più di cinque giorni oltre ai quindici già indicati.

di alcool della densità di 0, 817, e riuniti i liquidi alcoolici li ridistillo per ricuperare i due terzi dell' alcool impiegato (1). Evaporo a bagno di rena il liquido che resta, e ne ho per residuo una massa salina di puro valerianato di soda, di cui determino la quantità, e lo sottopongo alla distillazione con acido solforico diluto con due volte il suo peso di acqua, e adoprato nella proporzione che richiedesi per saturare la soda base del valerianato.

L' acido che distilla si manifesta parte sotto forma alcosa e parte in soluzione nell' acqua, è scevro da sostanze estranee e per ordinario in tal quantità che è sufficiente a preparare

Valerianato di zinco once 7 e den. 19 = grani 4488;

che è quanto dire nella quantità di once 6 den. 10 grani 1 e $\frac{38}{100}$ = grani 3697, 38 per libbre cinquanta di radici di valeriana; equivalente a grammi 53, 51 per kilogrammi 5 di radici, calcolando secondo i dati che ne somministra Rabourdin.

Tal quantità d' acido valerianico è sempre, già lo dissi, maggiore di quella che da uno stesso peso di valeriana ho potuto ritrarre con i metodi che hanno per punto di partenza la distillazione della droga e mediante quello del Carraresi; che anzi giovami ripetere essere stata la superiorità in peso del prodotto l' unico movente che mi ha determinato a tracciare in succinto questo processo.

Al qual fatto non posso negare d' avere prestata parecchie volte attenzione, col desiderio di intraprendere qualche ricerca capace di condurmi a riconoscere la causa che lo determinava. Ed ho sempre pensato che se per i lavori di Gerhardt ammettiamo, che l' essenza di valeriana viene lentamente trasformata in acido valerianico dall' ossigene atmosferico, tanto più facilmente dovremo convenire d' un tal passaggio per parte di quella che sta nelle radici, poste nelle circostanze da me descritte, che pregne di umidità come sono, ritengono molto ossigene conden-

(1) Vedi il perchè di questo trattamento a pag. 10.

sato, od in attitudine assai favorevole ad essere assorbito. Sicchè l'olio essenziale, e per il contatto di maggior quantità di questo principio, e per lo stato di condensazione in che lo ritrova, e per l'influenza che sopra di esso esercita, per molte ore almeno, un alcali caustico, che quantunque in circostanze diverse si fa pure in altri casi causa dell'acidificazione dell'essenza, parevami si potesse con molta probabilità ritenere, che dovesse l'olio essenziale passare non tanto per quelle stesse modificazioni delle quali lo fa soggetto il solo prolungato contatto dell'aria, ma che più rapide dovesse ancora in questo caso subirle, in modo da produrre tal quantità di acido valerianico da rendere sensibilmente aumentata quella che nelle radici preesisteva.

In tale opinione l'aumento dell'acido deriverebbe dall'infracidamento dell'essenza, di cui la perdita verrebbe compensata abbastanza per non essere a carico del metodo descritto; opinione nella quale sempre più mi confermavano le reflessioni che seguono.

Fra i materiali che fanno parte dell'essenza bruta di valeriana, il valerolo, o olio ossigenato di essa $C^6 H^{10} O$, si trasforma in acido valerianico tanto se si tiene per lungo tempo sotto l'influenza dell'ossigene atmosferico, quanto se si fa pervenire in contatto dell'idrato di potassa in fusione. Queste proprietà del valerolo lo ravvicinano talmente all'olio di pomi di terra, o idrato d'ossido di amile, ed alla valardeide, che i chimici non hanno punto esitato a collocare questi tre corpi in una medesima serie, come quelli che subiscono delle modificazioni d'una stessa natura, se tenuti in contatto dell'aria o sottoposti all'azione dell'idrato potassico, e che possano in virtù di esse risolversi costantemente in un istesso prodotto l'acido valerianico.

Tali proprietà mentre ravvicinano fra loro i corpi nominati, li mettono ancora in dati rapporti con altri che sono capaci di analoghe alterazioni sotto le circostanze per quelli indicate, quantunque non diano per prodotto un acido sempre indentico:

tali sono l'idrato di ossido di metile, o spirito di legno, che genera dell'acido formico tanto se si colloca in presenza del nero di platino sotto una campana, entro cui l'aria abbia libero accesso, quanto se si scalda in contatto d'una mescolanza di potassa e di calce; e l'idrato di ossido di etile, o alcool, che produce dell'acido acetico se si sottoponga all'azione del nero di platino, o si abbandoni, allorchè tiene in soluzione della potassa, sotto l'influenza dell'ossigene o dell'aria.

Da questi fatti si può quindi dedurre che passa una analogia ben marcata fra il valerolo, l'olio di pomi di terra, la valardeide, lo spirito di legno, e l'alcool, come suscettibili tutti di subire l'infracidamento e di somministrare costantemente in virtù di esso un prodotto acido; e ci conducono del pari a riguardare come analoghi gli acidi valerianico, formico ed acetico, poichè possono resultare il primo dalla lenta combustione del valerolo, dell'idrato di ossido di amile e della valardeide, e gli altri due da quella dell'idrato di ossido di metile, e dell'idrato di ossido di etile.

Ammesse le quali analogie non era più difficile il concepire che dovessero favorire l'acidificazione del valerolo tutte quelle condizioni che provocano e facilitano l'infracidamento, e che come l'alcool che si converte prontamente in acido acetico coll'attraversare per una massa di trucioli di legno, restasse trasformato il valerolo con egual prontezza in acido valerianico una volta che fosse posto in quelle medesime circostanze che volgono ad operare l'acidificazione dell'alcool.

Che se a questa trasformazione dell'olio ossigenato della valeriana, oltre alla fibra legnosa come corpo eccitante l'infracidamento si fosse per di più aggiunta l'azione d'un ossido alcalino, tanto più sollecita doveva in allora effettuarsi, essendo riconosciuti gli alcali per corpi che grandemente favoriscono questa sorta di fermentazione; e siccome queste condizioni tutte si trovavano riunite nel mio processo, sempre più fui disposto ad am-

mettere che il valerolo dell' essenza si acidificasse in questo caso con abbastanza prontezza per rendere sensibilmente aumentata la quantità dell' acido valerianico che preesisteva.

Per confermare coll' esperienza le conclusioni alle quali mi portava il ragionamento, volli porre l' olio essenziale di valeriana sotto le stesse condizioni, in cui si trova quello contenuto nelle radici che sono assoggettate allo spostamento.

L' essenza che doveva essere adoperata per l' esperimento fu prima purificata da tutto l' acido valerianico che conteneva per mezzo di lavazioni fatte con una soluzione di carbonato di potassa, e continuate fino a che non cessò di voltare al rosso la carta tinta con laccamuffa; dipoi fu lavata per più volte con acqua stillata per toglierle affatto le proprietà alcaline, e più per liberarla dal valerianato di potassa che si era formato nel primo trattamento.

Una mezz' oncia di quest' essenza fu mescolata quanto più intimamente si poteva con libbre tre di segatura di legno, usando la precauzione di versarla sopra la segatura a piccole porzioni alla volta, e di procurare che queste fossero completamente assorbite prima di aggiungerne delle nuove. La segatura già mesciuta coll' olio essenziale fu quindi irrorata con una soluzione di potassa caustica, e quando la massa ne fu tutta egualmente imbevuta si collocò in un imbuto a spostamento, e vi si abbandonò per quindici giorni. Trascorso questo tempo si fece attraversare per la materia una sufficiente quantità di acqua bollente leggermente alcalizzata con potassa, e questo trattamento fu per più volte ripetuto all' oggetto di spostare tutto il valerianato se pure vi esisteva.

Il liquido raccolto che reagiva alcalino ed aveva un odore che non era più quello dell' olio essenziale, fu filtrato ed evaporato fino a ridurlo a meno del terzo del suo primitivo volume, affinchè si volatizzasse, se ne conteneva, l' essenza non acidificata o qualunque altro materiale da essa proveniente che potesse si-

mulare l'odore dell' acido valerianico: introdotto quindi in una storta vi fu aggiunto una quantità di acido solforico diluto, un poco superiore a quello che si sarebbe richiesto per salificare la potassa impiegata, e fu sottoposto alla distillazione ad una temperatura che non oltrepassava il 115 centigrado.

Appena che l'apparecchio fu riscaldato pervennero nel pallone dei vapori che manifestavano l'odore ben distinto dell' acido valerianico, odore che non potevo confondere con verun altro che lo rassomigliasse, avendo come dissi eliminata dal liquido posto a distillare ogni traccia di qualunque sostanza odorosa; questi vapori voltavano al rosso in modo ben deciso la carta di laccamuffa inumidita.

Il liquido distillato seguitava a manifestare tutte le caratteristiche di una soluzione acquosa di acido valerianico del tutto priva di acido solforico e solforoso; talchè le sue reazioni acide in grado molto elevato, e l'odore suo pronunziatissimo, erano già abbastanza per assicurarmi che la quantità dell' acido formatosi stava molto al disopra di quella che poteva generarsi entro un egual corso di tempo per il semplice contatto dell' essenza con l'aria atmosferica; e difatti un' altra parte dell'essenza purificata tenuta per li stessi quindici giorni in un vaso ove l'aria aveva libero accesso, acquistò reazioni acide così deboli, che erano appena sensibili alla carta tinta con laccamuffa.

Nonostante parvemi conveniente il determinare qual fosse la quantità dell' acido valerianico a cui aveva dato origine la mezz' oncia d'essenza sottoposta all' infracidamento; e questo non tanto per avere una conferma della prontezza con cui vien trascinata in quella serie di modificazioni che nella sua combustione lenta subisce, quant' ancora per avere un criterio sicuro dietro cui poter stabilire con esattezza di quanto dovrà essere maggiore la quantità dell' acido valerianico che s' ottiene col metodo a spostamento di fronte a quella che danno i metodi per distillazione.

Prima di procedere alla valutazione dell' acido contenuto nel liquido distillato non potevo esentarmi dal ricercare se fosse esente da acido formico, giacchè il legnoso col quale fu promiscuata l' essenza si era trovato in circostanze non affatto sfavorevoli per dar luogo alla di lui formazione; e difatto il liquido acido riscaldato con le soluzioni degli azotati dei protossidi di argento e di mercurio, non che con quella di sublimato corrosivo ripristinava qualche traccia dei metalli radicali dagli ossidi nei primi due casi, e convertiva nel terzo parte del bi-cloruro di mercurio in calomelanos (1).

Accertatomi per tali reazioni che il liquore saggiato non era del tutto scevro da acido formico, lo saturavo con carbonato di soda, lo evaporavo a un dolce calore fino a secchezza, e trattavo il residuo salino con alcool della densità di 0,817 all' oggetto di sciogliere il valerianato e lasciare indietro il formiato come affatto insolubile in esso solvente. La soluzione alcoolica evaporata, mi dava per residuo il puro valerianato di soda nella quantità di den. 6 e grani 18 = grani 162, che conteneva grani 128 = den. 5 e grani 8 di acido valerianico.

Una tale quantità di acido valerianico è un resultato ben decisivo per comprovare quanto valgono a favorire e facilitare l' acidificazione del valerolo, il legnoso inumidito, e gli alcali caustici; e ci permette ad un tempo di stabilire che ammesso che cinquanta libbre di radici di valeriana contengano, come resulta dall' esperienze del principe L. Luciano Bonaparte, once tre di essenza (2) dovranno derivare da questa once una e denari otto di acido valerianico, che operando col metodo a spostamento anderà ad aumentare la quantità di esso acido che si

(1) L' esistenza dell' acido formico era già stata constatata, fino dalla prima volta che adottai questo processo, nell' acido valerianico ottenuto dalle radici di valeriana, e questa fu la ragione che mi condusse a far uso del trattamento alcoolico che ho indicato a pag. 5.

(2) Annuario delle Scienze Chimiche-farmaceutiche ec. anno 1843 pag. 303.

ricava da libbre cinquanta di valeriana mediante i metodi di distillazione (1).

La trasformazione del valerolo in acido valerianico benchè sia l'effetto dell' infracidamento, come procurai dimostrare, diversifica però notabilmente da quella a cui vanno soggetti l' alcool e gli altri corpi ad esso analoghi, per ridursi il primo in acido acetico, ed i secondi negl' acidi a questo corrispondenti. L'alcool ed i suoi corpi congeneri non cedono mai parte del loro carbonio all' ossigene che assorbono nelle loro metamorfosi, ma questo portandosi sopra l' idrogene di essi lo rimpiazza equivalente per equivalente facendoli passare per una serie graduata di composti sempre meno idrogenati fino a ridurli nel prodotto acido, che può considerarsi come il resultato a cui si arresta la lenta combustione di che sono capaci: così

L' alcool	$C^4 H^6 O^2$	assorbendo	O^4	dà	$C^4 H^3 O^3 + 3HO$ ac. acetico acqua
Lo spirito di legno	$C^2 H^4 O^2$	»	O^4	»	$C^2 HO^3 + 3HO$ ac. formico acqua
L'Olio di pomi di terra	$C^{10} H^{12} O^2$	»	O^4	»	$C^{10} H^9 O^3 + 3HO$ ac. valerianico acqua
L'Aldeide amilica o valardeide	$C^{10} H^{10} O$	»	O^3	»	$C^{10} H^9 O^3 + HO$ ac. valerianico acqua

Al contrario nella lenta combustione del valerolo l' ossigene che viene assorbito si repartisce tanto sull' idrogene, che sopra

(1) Qualunque sia la quantità dell' essenza che può essere contenuta nelle radici di valeriana, che sarà sempre varia perchè dipendente da troppe circostanze, egli è un fatto che col metodo a spostamento dovrà sempre dare una quantità di acido valerianico corrispondente al valerolo che vi si trova contenuto. Io ho preso per termine di confronto la quantità massima ottenuta dal Principe L. Bonaparte, perchè resultante da un lavoro il più completo che si conosca intorno all'acido valerianico; pur tuttavia posso affermare che nelle molte volte in che mi è occorso preparare quest' acido per mezzo della distillazione della droga, mi è avvenuto in alcune di ottenere sopra libbre 50 di valeriana fino a once 4 e dan. 18 di essenza, mentre altre volte non ne ho ottenuta che once 2. Sarà inutile che io dica di aver sempre usate le stesse precauzioni.

il carbonio e non si genera acido valerianico se prima non siavi stata formazione d'acqua e di acido carbonico. Ammettendo che un' equivalente di valerolo richieda cinque equivalenti d'ossigene per il suo infracidamento, si produrranno durante il medesimo, come lo dimostra l' appresso equazione, un' equivalente d' acido valerianico, uno d' acqua, ed uno di acido carbonico:



$$C^6 H^{10} O + O5 = (C^5 H^9 O^3) + (HO) + (CO^2)$$

La trasformazione del valerolo non è quindi più analoga alla trasformazione dell'alcool, e de' suoi congeneri; ma moltissimo invece si avvicina a quella cui va soggetto l' acido tannico per l' infracidamento che soffre in contatto della fibra legnosa fracida e sommamente divisa della noce di galla per trasformarsi in acido gallico: un' equivalente d' acido tannico assorbendo otto equivalenti di ossigene produce due equivalenti d' acido gallico, due di acqua, e quattro d' acido carbonico:



$$C^{18} H^8 O^{12} + O^8 = 2\,(C^7 H^3 O^5) + 2\,(HO) + 4\,(CO^2).$$

Oltre alle modificazioni cui l' essenza va soggetta per parte del valerolo, ne prova ancora altre provenienti dai cangiamenti che avvengono nel materiale non ossigenato o borneene di Gerhardt, il quale suscettibile come egli è di trasformarsi in una specie particolare di canfora o in borneol, tanto più facilmente quando si trova in contatto dell' umidità e sotto l' influenza d' un' alcali, sta nelle condizioni le più favorevoli a questo passaggio una volta collocato in quelle dell' essenza posta in esperimento. L' odore della segatura di legno tolta dall' apparecchio che è pronunziatissimo, e che molto più partecipa di quello del pepe che di quello dell' essenza di trementina fa credere che nel caso nostro sia stata quasi completa la conversione del borneene in borneol.

L' acido valerianico oltre all' essere il prodotto dell' essenza

di valeriana, può anco provenire da quella di camomilla che ritiene un' olio ossigenato ed un' idrogene carbonato che hanno la stessa relazione fra loro che il valerolo ed il borneene. Ciò mi fa supporre che trattata l'essenza di camomilla come lo fu quella di valeriana se ne debba ottenere dell' acido valerianico egualmente bene colla prima che colla seconda.

Quanto è stato esposto porta a concludere che il valerolo si acidifica assai più prontamente in contatto della fibra legnosa molto divisa ed umida, e sotto l' influenza degli alcali, che non in contatto dell' aria; che in virtù di ciò tanto più diventa pronunziata la sua analogia con l' idrato di ossido di amile, e la valardeide; e che dal valerolo che sta in una mezz' oncia d' essenza derivando denari 5 e grani 8 di acido valerianico, si deve ritenere per la preparazione di quest' acido assai più utile il metodo a spostamento di ogni altro di quelli a distillazione.

